

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-166536

(43)公開日 平成6年(1994)6月14日

|   |                                     |                              |     |        |
|---|-------------------------------------|------------------------------|-----|--------|
| (51)Int.Cl.<br>C 03 C<br>4/08<br>C 09 K<br>3/00 | 識別記号<br>3/087<br>4/08<br>104<br>105 | 序内整理番号<br>8517-4H<br>8517-4H | F I | 技術表示箇所 |
|---|-------------------------------------|------------------------------|-----|--------|

審査請求 有 汎求項の数11(全 11 頁)

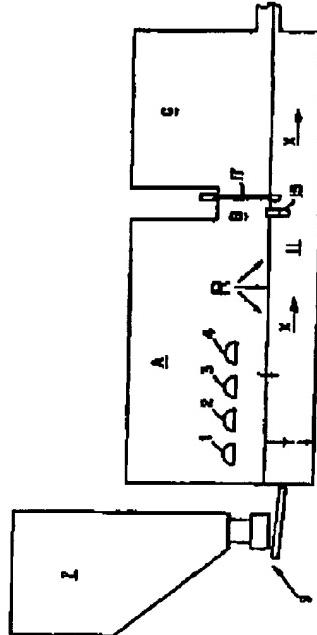
|                        |  |
|------------------------|--|
| (21)出願番号 特願平5-107762   | (71)出願人 593005002<br>ガーディアン・インダストリーズ・コーポレーション<br>アメリカ合衆国、ミシガン48167、ノースビル、ウエスト・ナイン・マイル・ロード43043 |
| (22)出願日 平成5年(1993)4月9日 |  |
| (31)優先権主張番号 870415     |  |
| (32)優先日 1992年4月17日     |  |
| (33)優先権主張国 米国(US)      |  |
|                        | (72)発明者 スティーブン・ポール・ベックウィズ<br>アメリカ合衆国、ペンシルバニア15317、マクマレイ、トマス・ロード 124                            |
|                        | (72)発明者 ウィリアム・ミッシュル・ヤンコピッチ<br>アメリカ合衆国、ペンシルバニア15102、ペセル・パーク、オレゴン・トレイル 23                        |
|                        | (74)代理人 弁理士 小島 高城郎   |

(54)【発明の名称】 赤外線および紫外線吸収緑色ガラス

## (57)【要約】

【目的】 CeO<sub>2</sub>または他の紫外線吸収添加剤を使用することなくまた通常のガラス溶融および精製装置を用いて、可視光線透過率が高く、赤外線透過率が低く、紫外線透過率が低かつ全太陽エネルギー透過率が低い特性を有する、スペクトルの青サイドよりもむしろ黄色サイドの多いソーダライムシリカ緑色ガラスを提供する。

【構成】 本質的にSiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>O、CaO、約0.20-0.25%のSO<sub>3</sub>、約0.7-0.95%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わされた全鉄、約0.19-0.24%のFeOとして表わされた酸化鉄からなり、約3.7mm-4.8mmの範囲の厚さのときに、約70%を超える可視光線透過率、約3.8%未満の紫外線透過率および約4.4.5%未満の全太陽エネルギー透過率を有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、約0.20-0.25%の $\text{SO}_3$ 、約0.7-0.95%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わされた全鉄、約0.19-0.24%の $\text{FeO}$ として表わされた第一鉄からなる赤外線および紫外線吸収緑色ガラスであり、前記ガラスが、約\*

1

(2) 特開平6-166536

2

\* 3.7mm-4.8mmの範囲の厚さのときに、約70%を超える可視光線透過率、約3.8%未満の紫外線透過率および約44.5%未満の全太陽エネルギー透過率を有する赤外線および紫外線吸収緑色ガラス。

【請求項2】 前記ガラスが酸化物ベースで本質的に下記の組成からなる請求項1の緑色ガラス：

| 材 料  | 重 量 %       |
|--|-------------|
| $\text{Na}_2\text{O}$                              | 約 1.2-2.0   |
| $\text{MgO}$                                       | 〃 3-5       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$                            | 〃 0.10-0.30 |
| $\text{SO}_3$                                      | 〃 0.20-0.25 |
| $\text{K}_2\text{O}$                               | 〃 0-0.1     |
| $\text{CaO}$                                       | 〃 8-10      |
| (全鉄) $\text{Fe}_2\text{O}_3$                       | 〃 0.7-0.95  |
| $\text{SiO}_2$                                     | 〃 71.0-74.0 |
| $\text{FeO}$                                       | 〃 0.20-0.24 |
| % $\text{FeO}$ 還元                                  | 〃 2.5%-2.9% |
| $\text{FeO}/(\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{としての全鉄})$ | 〃 0.24-0.27 |

【請求項3】 前記ガラスが約3.7mm-4.8mm ※ス：の厚さのときに下記の特性を有する請求項2の緑色ガラス※20

| 特 性              | 範 围         |
|------------------|-------------|
| 測色用の光A (可視光線透過率) | >70%        |
| 紫外線透過率           | <3.8%       |
| 全太陽エネルギー透過率      | <44.5%      |
| 赤外線透過率           | 18-21%      |
| 測色用の光C           |             |
| 主波長              | 約 495-510nm |
| 測色用の光D-65 L      | 〃 87-91%    |
| a                | 〃 -8±3      |
| b                | 〃 2±2       |
| 色純度              | 〃 2%-4%     |

【請求項4】 前記ガラスが酸化物ベースで本質的に下★ ★記の組成からなる請求項1の緑色ガラス：

| 材 料                          | 重 量 %   |
|------------------------------|---------|
| $\text{Na}_2\text{O}$        | 約 13.75 |
| $\text{MgO}$                 | 〃 3.90  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$      | 〃 0.15  |
| $\text{SO}_3$                | 〃 0.23  |
| $\text{K}_2\text{O}$         | 〃 0.04  |
| $\text{CaO}$                 | 〃 8.72  |
| (全鉄) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 〃 0.78  |
| $\text{SiO}_2$               | 〃 72.41 |
| $\text{FeO}$                 | 〃 0.19  |

【請求項5】 自動車用積層ウインドシールド内の前記ガラスが積層部を除き約4.6mmのガラス厚さを有する請求項4の緑色ガラス。

【請求項6】 本質的に重量%で下記の組成からなるパッチ材料から形成される請求項4の緑色ガラス。

| 材 料  | 重 量 %   |
|------|---------|
| 砂    | 約 59.66 |
| ソーダ灰 | 〃 18.68 |

|        |         |
|--------|---------|
| ドロマイト  | 〃 14.57 |
| 石灰石    | 〃 4.86  |
| ソルトケーキ | 〃 1.55  |
| 酸化鉄    | 〃 0.62  |
| 炭素     | 〃 0.06  |

【請求項7】 前記ガラスが酸化物ベースで本質的に下記の組成からなる請求項3の緑色ガラス：

3

(3)

特開平6-166536

4

| 材 料                                  | 重 量 %    |
|--------------------------------------|----------|
| N a <sub>2</sub> O                   | 約 13. 67 |
| M gO                                 | 〃 3. 91  |
| A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 〃 0. 17  |
| S O <sub>2</sub>                     | 〃 0. 21  |
| K <sub>2</sub> O                     | 〃 0. 04  |
| C aO                                 | 〃 8. 70  |
| (全鉄) F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 〃 0. 889 |
| S iO <sub>2</sub>                    | 〃 72. 41 |
| F eO                                 | 〃 0. 22  |

【請求項8】 前記ガラスが約4mm厚さでありおよび自動車用ガラス製品である請求項7の緑色ガラス。

【請求項9】 本質的に重量%で下記の組成からなるバッチ材料から形成され:

| 材 料    | 重 量 %    |
|--------|----------|
| 砂      | 約 59. 60 |
| ソーダ灰   | 〃 18. 66 |
| ドロマイト  | 〃 14. 56 |
| 石灰石    | 〃 4. 86  |
| ソルトケーキ | 〃 1. 55  |
| 酸化鉄    | 〃 0. 71  |
| 炭素     | 〃 0. 06  |

およびガラス内でF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わされる全鉄の%還元が約27%であるように形成されている請求項7の緑色ガラス。

【請求項10】 前記測色用の光Cの主波長が約500-502nmである請求項3の緑色ガラス。

【請求項11】 前記ガラスがフロートガラスである請求項1の緑色ガラス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高い可視光線透過率、低い紫外線透過率および低い赤外線透過率を有するガラス組成に関するものである。さらに詳細には、本発明はウインドシールドを含む自動車用ガラスならびに建築用の独特な応用を有するところのガラス組成に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 バッチに種々の量の鉄を加えることによりソーダライムシリカガラスの色を緑にすることができるることはかなり前から知られている。これについては、鉄はガラス内に種々の原子価状態で存在するが、全鉄含有量をF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の重量%として表わすのが一般的である。しかしながら、全鉄含有量内における酸化第一鉄(F eO)と酸化第二鉄(F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)との間の割合が、得られる緑の色合いならびにガラスのその他の特性において著しい差異を与えることもまたよく知られている。一般的にいってたとえば、F eOの濃度がF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の濃度に対して増加すると、ガラスの色は黄緑から可視光線透過率の低いより暗い緑または青緑にシフトする。

【0003】 F eOのF e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する比率(すなわち第一鉄含有量の第二鉄含有量に対する比率)がシフトすると、ガラスのその他の特性も変化する。たとえば、第一鉄(F eO)の状態における鉄はガラスにおいて赤外線の吸収剤であることもまた知られている。F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を犠牲にしてF eO含有量が増加すると、F e<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は紫外線吸収剤であるので、紫外線吸収が低下して不利となる。高い赤外線吸収のために望ましいとみなされている比較的高いF eO濃度においては、ガラスマルトへの熱伝達が著しく制約されるので、均質なガラスを得るために特殊な溶融および精製装置が使用されなければならないこともまた報告されている。

【0004】 本発明の前においては、比較的高い可視光線透過率、低い紫外線透過率および低い赤外線透過率を有する鉄含有ソーダライムシリカ緑色ガラスを製作することに関して当業者に既知の上記の知識およびその他の関連情報の代表的なものは、米国特許第4, 792, 536号および米国特許第5, 077, 133号に記載の説明および発明およびその中に記載の従来技術である。

【0005】 これらの両方の従来特許に記載の好ましい実施態様におけるガラスは、それらの独自の方法で、酸化状態を変えることにより第一鉄含有量と第二鉄含有量とをバランスさせて、必要な可視光線透過率の度合を維持しながら発明者の選択するある赤外線吸収レベルを達成するようにそれらの個々の量をシフトするようしている。このとき、必要な紫外線吸収の度合、したがって全太陽エネルギー透過率の直切なレベルを得るために、両方の特許は組成に酸化セリウム(CeO<sub>2</sub>)を添加することを教示している。米国特許第4, 792, 536号は、CeO<sub>2</sub>の代わりに用いられるTiO<sub>2</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>およびMoO<sub>3</sub>のようなある種のその他の紫外線吸収添加剤を開示している。一方米国特許第5, 077, 133号は、その発明の実施においてCeO<sub>2</sub>を使用することは不可欠であるが、CeO<sub>2</sub>のいくらかはそれにTiO<sub>2</sub>を混ぜて使用することにより補足可能であることを意図していることを述べている。

【0006】 これらの紫外線吸収添加剤のすべては高価であり、とくにCeO<sub>2</sub>は高価である。さらに、これらは組成内においてそれら独自の問題点を形成している。たとえば、CeO<sub>2</sub>以外の添加剤は可視光線透過率に不

利な影響を与えると報告されている。他方で、高価でありかつ可視光線透過率にそれ自身の不利な影響を有するほかに、 $\text{CeO}_2$ は $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から $\text{FeO}$ への（すなわち第二鉄から第一鉄への）還元を阻止することになる。

【0007】米国特許第4, 792, 536号に報告されているような受入可能な緑色ガラスの製造に関する他の問題点は、ガラス内に存在する硫黄が $\text{Fe}_2\text{O}_3$ から $\text{FeO}$ への還元を阻止することである。しかしながら、硫酸ナトリウム（「ソルトケーキ」 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ）の形の硫黄は、ソーダライムシリカガラスとくに建築用および／または自動車用平板ガラスとしての通常の「フロート」法により製造されるソーダライムシリカガラスのための安価かつ貴重な既知の精製剤である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の $\text{FeO}$ への還元に対するその阻止効果のために、米国特許第4, 792, 536号はガラス組成内の硫黄量（ $\text{S}/\text{O}_2$ ）を厳密に制限しようと努めている。このとき、この全体目的を達成するために、この特許は全鉄含有量を好ましくは約0.45ないし0.65重量%に低減し（可視光線透過率を維持するために）、またこの中程度の鉄の量から、全鉄含有量の3.5重量%を超える最も好ましくは少なくとも5.0重量%の第一鉄状態（ $\text{FeO}$ として）を形成するように還元条件下でガラスを形成している。1.5%を超えない赤外線透過率が得られるといわれている。

【0008】米国特許第4, 792, 536号に記載の実施例によれば、この赤外線透過率を得るためにガラスが希望のレベルまで還元されたとき、全鉄含有量が低いために、残留する第二鉄の量が少なくなることから紫外線透過率が増加する。一方この結果、紫外線吸収のために $\text{CeO}_2$ のような添加剤が必要となる。したがって、たいていの実施例においては、可視光線透過率（「 $\text{ST}$ 」として報告されている）が自動車用ガラスとして好ましくかつあるときには必要とされる70%の可視光線透過率レベルに到達することはきわめて稀である。たとえば、この特許内の表に報告されている、紫外線吸収添加剤（たとえば $\text{CeO}_2$ ）を用いないその特許発明のガラス組成のうち、組成1.4だけが70%以上の可視光線透過率を有している。（実施例1.1も70%以上の可視光線透過率を有するが、紫外線吸収が十分に低減されていなかったので1.0%の酸化セリウムを使用している）。組成1.4は $\text{CeO}_2$ または任意の他の上記の紫外線吸収酸化物（すなわち $\text{TlO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ または $\text{VO}_2$ ）を使用していないので、紫外線透過率は5mmの厚さでもきわめて高く51.3%である。この後者の値は、これらのガラスがある自動車用には受け入れられないような値である。さらにある場合には、青緑色への「傾向」が、これらの組成の多くのものをある容先仕様に対して不適合にしている。

【0009】この米国特許第4, 792, 536号はまた4つの「従来技術による」ガラス組成をも開示してい

- る。組成1は通常の緑色ガラスであり、その太陽エネルギー遮断特性は劣ることがわかる。組成2-4は鉄含有量がわれわれの発明のガラスにやや近似しているが、それにもかかわらずわれわれの発明のガラスに比べて、5mm未満の厚さに減少した場合でもそれらの太陽エネルギー遮断特性のいくつかの点で劣っている。これについて、組成2はその高い $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{K}_2\text{O}$ 含有量のために実際にはわれわれの発明とは異なるガラスであり、これにより本発明においてとくに好んで使用されている方法すなわち「フロート法」によりガラスを製造することを困難にしている。組成3はまたその $\text{SO}_2$ 含有量において当発明のガラス内に含有される $\text{SO}_2$ の量（以下に説明するように約0.20-0.25重量%のかなり狭くかつ厳しい範囲）とは著しく異なり、これにより組成3のガラスを精製することをむずかしくしている。その $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 比もまた当発明に比較してかなり高く、したがってその厚さが5mmより小さいときは紫外線透過率は比較的高くなる。組成4はかなり高く還元されているので、それはわれわれのガラスに比較してきわめて高い紫外線透過率を有している。さらに、特殊技術によってのみ生産可能なこの組成はフロート法に使用することはできない。
- 【0010】鉄を少なくし硫黄を低くした米国特許第4, 792, 536号の組成とは対照的に、米国特許第5, 077, 133号のガラス組成は比較的高い全鉄含有量濃度を用いることによって緑色ガラスを達成することに努めている。これらのガラスはまた精製の目的のためにそれらのパッチ内に通常のソルトケーキを用いており、また通常の溶融および精製装置を必要とするだけであるといわれている。これらは概して、米国特許第4, 792, 536号の青緑とは逆に黄緑側に着色されている。
- 【0011】米国特許第5, 077, 133号はそれ自身を上記の米国特許第4, 792, 536号とは区別するよう努めている（コラム2、ライン50以降）。米国特許第5, 077, 133号は一部分において、米国特許第4, 792, 536号において使用される鉄のかなり低いレベルおよびこれにより得られる最終ガラス内に得られた特性を指摘して、それ自身を区別している。
- 米国特許第5, 077, 133号は逆に、そのガラスが高いレベルの全鉄含有量を使用し、 $\text{FeO}$ の全鉄含有量（ $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わされる）に対する比を注意深く制御することによりまた $\text{CeO}_2$ （単独または $\text{TlO}_2$ と共に）のある特定濃度を不可欠に用いることにより、優れた色合いおよび透過率の特性が達成されると説明している。
- 【0012】さらに詳細には、米国特許第5, 077, 133号は、ある限界内で高い全鉄含有量、 $\text{FeO}$ の全鉄含有量に対するある特定の比（還元により）および $\text{CeO}_2$ の特定の値を用いることにより、測色用の光Aの

可視光線透過率は70%より大きく、全太陽エネルギー透過率は約4.6%より小さく、紫外線透過率は約3.8%より少なくまた好ましくは約3.4%より少ないと説明している。この特許はさらに、測色用の光Cの主波長が約4.98から約5.25nmの範囲であり、またこのガラスは、色純度が約1.0%以下といわれている前の米国特許第4,792,536号の青色ガラスに比較して約2%ないし4%の色純度を示すと説明している。これらの特性のうちの少なくともいくつかは厚みにより異なるので、これらを組み合わせた結果が3mmないし5mmの総厚を有するガラス（シングルシート以上）を用いて達成されると説明されている。

【0013】米国特許第5,077,133号はそれが「低い赤外線」透過率を達成すると説明しているが（たとえばコラム7、ライン1-2）、その値がいくらであり、または値の範囲がいくらであるかは開示していない。米国特許第4,792,536号に提示された式（コラム13、ライン50）を用いて、米国特許第5,077,133号に記載の赤外線透過率（TSIR）が約1.7%ないし3.3%のオーダーであることが計算できる。

【0014】米国特許第5,077,133号に報告されている透過率、純度および色合い特性は、とくに自動車用のウインドシールド、サイドウインドおよびリヤウインドまたその他の自動車用ガラスにおいて達成すべき好ましい特性である。しかしながら、CeO<sub>2</sub>の単独使用またはTiO<sub>2</sub>との共用は、従来の米国特許第4,792,536号におけると同様に、その特許に開示された発明に対する好ましくない、不利となる欠点である。

【0015】したがって、上記のことから、適切な紫外線吸収を達成するために従来技術においてこれまで必要と考えられてきたCeO<sub>2</sub>のような特殊な紫外線吸収添加剤を用いることなく、米国特許第5,077,133号に概して記載されているような透過率および色特性を達成するガラス組成に対する必要性が当業界に存在することは明らかである。

#### 【0016】

【発明が解決しようとする課題】以下の開示によって当業者に明らかとなるよう、当業界におけるこれらの種々の必要性を達成することが本発明の目的である。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】概していえば本発明は、本質的に、重量%で約71-74%のSiO<sub>2</sub>；約1.2-2.0%のNa<sub>2</sub>O；約8-10%のCaO；約3-5%のMgO；約0.10-0.30%のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>；約0-0.1%のK<sub>2</sub>O；約0.20-0.25%のSO<sub>3</sub>；約0.7-0.95%のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として表わされた全鐵；約0.19-0.24%（好ましくは0.20-0.24%）のFeOとして表わされた第一鉄からなる赤外線および紫外線吸収緑色ガラスであり、前記ガラス

(5)

特開平6-166536

8

が、約3.7mm-4.8mmの厚さのときに、70%を超える可視光線透過率、約3.8%未満の紫外線透過率および約4.4.5%未満の全太陽エネルギー透過率を有する赤外線および紫外線吸収緑色ガラスを提供することにより、当業界における上記の必要性を達成する。

【0018】ある好ましい実施態様においては、本発明のガラスは、約3.7mm-4.8mmの厚さのときに、上記の透過率のほかに、約2-4%の色純度および約4.95-5.10nm最も好ましくは約5.00-5.02nmの測色用の光Cの主波長を有する。この波長は約2%-4%の色純度と共に、スペクトルの青みがかった側とは反対の僅かに黄色みがかった側のきわめて快適かつ審美的な緑色を示している。したがって、自動車工業において要求されるエンドユーザーのある仕様を満足することが可能である。

【0019】他のある好ましい実施態様においては、米国特許第4,792,536号の方法で計算されたFeOの全鉄（Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>として表わされた）に対する比が約0.24-0.27でありまた米国特許第5,077,133号の方法により計算されたFeOへの%還元が約2.5%-2.9%であるような還元条件下で、上記のようなガラスが製造される。

【0020】米国特許第5,077,133号における全鉄の%還元の計算方法が、同特許のコラム4、ライン28-44に報告されている。この開示および方法は、米国特許第4,792,536号において使用されるFeOの全鉄に対する比の計算方法と同様に、参考資料として本特許に含まれるものである。他に特記がない限り、全鉄のFeOへの%還元は米国特許第5,077,133号の光学密度式および方法によって得られた値を意味し、またFeOの全鉄に対する比は前記の米国特許第4,792,536号の方法により計算された比を意味する。

【0021】本発明により実施されるすべての実施態様において、ガラス組成は紫外線を著しく吸収するのに十分なCeO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、またはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の任意の有効量を含んでいない（すなわちバッチ内における不純物として固有の微量のみは存在するが、このときはきわめて微量であって、通常は0.1重量%未満であり、たとえば約0.02%のTiO<sub>2</sub>程度である）。実際に、このような添加剤を使用しないことが本発明の明確な目的および特徴である。用語「本質的に……からなる」はここでは、本発明のガラス組成のこの目的および特性を示すのに用いられる。

【0022】上記特許において参照されかつ本特許において用いられている赤外線透過率、紫外線透過率および全透過率は太陽エネルギー透過率であることがわかる。本発明に記載のようなこれらの太陽エネルギー透過率（可視光線透過率は除く）の決定は、精度を高めるために、通常のシンプソンの抛物線式積分法により計算され

る。この方法はたとえば、Gillet著、"Calculus and Analytical Geometry (微積分学および解析幾何学)"、D.C. Health & Co., 発行、第10章、440ページのようある種の基本的な参考書に記載されてい\*

$$TSET = 0.44LT + 0.$$

ここでTSETは全太陽エネルギー透過率、LTは視感透過率すなわち可視光線透過率、TSIRは赤外線透過率、およびTSUVは紫外線透過率である。この公式を用いたりまたは測定によると、本発明の好ましいガラスは通常、約3.7mm-4.8mmの厚さにおいて約18-21%の範囲の赤外線透過率を有する。これらの透過率に関しては、可視光線透過率は測色用の光A法により測定され(380-770nm)；全太陽エネルギー透過率はシンプソンの法則により測定され(300-2100nm)；紫外線透過率はシンプソンの法則により測定され(300-400nm)、および赤外線透過率はシンプソンの法則により測定されるかまたは上記の方法で計算される(800-2100nm)。色は主波長、色純度および測色用の光Cおよび/または測色用の光D-65への参照により表わされる。色純度および主波長は測色用の標準光Cx、y色度線図法により決定される。上記のすべては、当業界において当業者によく知られた通常の表示法である。

【0023】上記の特性に関しては、それらの多くが厚さに依存していることをさらに理解すべきである。したがって、ガラスが3.7mm-4.8mmの厚さを有するときに利用可能なような特性の範囲を参考すべきである。しかしながら、これは必ずしも、ガラスの1枚がその厚さである必要はない。これは単に、それが範囲内であるならば構造物内のガラスの総厚がこの特性を有することを意味している。たとえば自動車用ガラスにおいては、それぞれが4mm厚さのガラスシートであってもまた各々が2mmの2枚のガラスシートが貼り合わされてもよい(たとえばウインドシールドおよびあるボディガラスに対し)。他の実施例としては、ある厚いウインドシールドは2.3mmの厚さの2枚のガラスシートを必要とする。ウインドシールドにおいては、シートの間に約0.8mmのプラスチックラミネート(たとえばDuPontのButeciteまたは日本の積水化学工業により製作されるビニルラミネート、各々はガラスと同じ屈折率を有しつつそれ自身の紫外線吸収特性を有するように製作される)を使用することが知られかつしばしば必要となるのは当然である。ガラスシートが2mm厚さの場合、積層ウインドシールドの総厚は約4.8mmである(ただしガラスの総厚は4mmである)。ガラスシートが2.3mmの厚さである場合には、ウインドシールドの総厚は約5.1mmの厚さとなる(ただしガラスの総厚は4.6mmである)。これらはすべて本発明の範囲内に入るとみなされる。

【0024】

(6)

特開平6-166536

10

\*る。しかしながらこの点に関しては、赤外線透過率はとくにシンプソンの法則によって決定しても、またはその他の値が既知の場合には次の公式によって計算してもよくな：

$$53TSIR + 0.03TSUV$$

【実施例】ここで本発明を幾つかの実施例につき図面を用いて説明する。本発明が意図しているガラスは、当業者に周知の標準のバッチ成分から形成可能である。このとき、これらのバッチ成分は通常の装置および方法を用いて溶融しかつ精製することが可能である。この点に関しては、米国特許第4,792,536号に示すような特殊な装置は必要ない。

【0025】図1-2を参照すると典型的な(通常の)ガラス製造装置が略図で示されており、この装置の種々の部品およびそれらの運転は当業者には周知である。本発明のガラスを製造するために、このような装置が使用可能である。この点に関しては、図1はガラスを製造する3つの基本的な順次ゾーンを示しており、液体ガラスは矢印Xの方向に流れる。ゾーンAは溶融部である。ゾーンBは通常「ウエスト」領域と呼ばれる。ゾーンCは作業領域である。ガラスの精製はポート4とウエスト領域Bとの間で行われる。この領域は概して「R」で表わされている。この作業領域Cから液体ガラスはガラス成形作業に流れ、ガラスをその所定の形状に凝固させる。本発明の目的のために、好ましい成形作業は標準のフロートガラス作業であり、これにより既知のフロートガラス法を用いてシートガラスを製造する。しかしながら、本発明はこれらの種々のシート製造作業に限定されない。本発明のガラスを用いて丸い中空のガラスまたはその他の形状ガラスを達成可能である場合もある。

【0026】図2は図1の装置の側面図であるが、ここにはさらに未溶融の原料バッチを溶融ゾーンAに供給するための既知の設計の典型的なバッチホッパ7およびフィーダ9が示されている。溶融ゾーンAは通常の方法で4つのクロス燃焼式ガス/空気バーナポート1、2、3、4により加熱される。これは厚さTのガラスマルトを形成する。典型的には、これは任意の円形領域においてしかもクロスポート3および4の間でガラスマルト1内に「ホットスポット」を形成する。溶融ゾーンAには通常ウエスト領域Bの直前にスキムポケット13が設けられている。次に、ウエスト領域B内にウエストクーラ15および複数の攪拌機17が設けられている。本発明の実施において、バッチごとにウエストクーラ15の冷却効果および攪拌機17を適切に操作することにより適切な混合および対流流れが維持され、これにより米国特許第4,792,536号に報告されているような、マルト内の還元条件下で形成される多量のFeOによる熱侵入に関する問題点が顕著でなくなりかつ優れたガラス流れおよびコンシスタンシーが達成される。一方これ

50 は、前記特許に報告されているような特殊な溶融および

精製装置を必要としない。

【0027】作業ゾーンCにおいて、次のガラス成形作業のためのガラスを準備するようガラスマルトの通常の作業が行われる。ゾーンCから次に、ガラスは通常のチャネル19を通過して成形作業に送られる。

【0028】本発明を実施する際に、通常の方法で上記の装置を運転するときに通常得られる条件以外に、特殊な還元雰囲気条件は必要ではない。これは、たとえば炭素およびソルトケーキ ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) のそれぞれを使用することによりパッチ内で成分を還元しかつ酸化することにより、鉄の  $\text{FeO}$ への還元が制御されるからである。この点について、本発明を実施する際に、ここに規定された太陽エネルギー性能(透過率)および色の特性が達成されるように、最終ガラス内の  $\text{SO}_3$ 含有量を約\*

11

(7)

特開平6-166536

12

\* 0.20~0.25重量%のあるきわめて狭い範囲に入ることがきわめて重要であることがわかった。このかなり狭い  $\text{SO}_3$ 含有量は、ガラスが形成されるときにガラス内において、これらの好ましい特性を与える酸化状態を制御するのに有効である。

【0029】本発明を実施するのに使用される適切なパッチ材料は、砂、ソーダ灰、ドロマイト、石灰石、硫酸ナトリウム(ソルトケーキ)、通常の酸化鉄および炭素(たとえば通常のガラスマーカーの炭素)を含む。酸化鉄は通常の材料であり、本質的にはそれはすべては  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ である。本発明を実施する際に、約2.3mm厚さのガラスシートを製造するために使用される典型的なパッチは下記のとおりである：

【0030】

| 材 料    | ポンド/パッチ | 重 量 %  |
|--------|---------|--------|
| 砂      | 2424    | 59.66  |
| ソーダ灰   | 759     | 18.68  |
| ドロマイト  | 592     | 14.57  |
| 石灰石    | 197.6   | 4.86   |
| ソルトケーキ | 63.0    | 1.55   |
| 酸化鉄*   | 25.25   | 0.62   |
| 炭素     | 2.30    | 0.06   |
|        | 4063.15 | 100.00 |

\* その分析が重量%で 97.39%の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0.51%の  $\text{MgO}$ ; 0.11%の  $\text{CaO}$ ; 0.070%の  $\text{TiO}_2$ ; 1.13%の  $\text{SiO}_2$ ; および 1.24%の  $\text{Al}_2\text{O}_3$

※: O<sub>2</sub>である通常のべんがらである。

【0031】このガラスは理論的酸化物ベースで下記の組成を有する。

| 材 料                          | 重 量 % |
|------------------------------|-------|
| $\text{Na}_2\text{O}$        | 13.75 |
| $\text{MgO}$                 | 3.90  |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$      | 0.15  |
| $\text{SO}_3$                | 0.23  |
| $\text{K}_2\text{O}$         | 0.04  |
| $\text{CaO}$                 | 8.72  |
| (全鉄) $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0.78  |
| $\text{SiO}_2$               | 72.41 |
| $\text{FeO}$                 | 0.19  |

【0032】上記の3.7mm~4.8mmの範囲内の厚さに製造されたとき、このガラスは本発明が意図する範囲の、太陽エネルギー管理、主波長および色の特性を示すであろう。

★40

| 材 料    | ポンド/パッチ | 重 量 %  |
|--------|---------|--------|
| 砂      | 2424    | 59.60  |
| ソーダ灰   | 759     | 18.66  |
| ドロマイト  | 592     | 14.56  |
| 石灰石    | 197.6   | 4.86   |
| ソルトケーキ | 63.0    | 1.55   |
| 酸化鉄*   | 29.0    | 0.71   |
| 炭素     | 2.3     | 0.06   |
|        | 4066.90 | 100.00 |

\* 上記と同じべんがら。

★ 【0033】とくに2mmおよび4mm厚さのガラスシートを製造するために本発明において用いられる他の典型的なパッチは下記のとおりである：

(8)

13

【0034】このバッチが上記の装置により通常の溶融法を用いて溶融されかつ精製されまた通常のフロート法により2mmまたは4mmの厚さのシートに形成された\*

|  | 2 mm    | 4 mm             |
|--|---------|------------------|
| 測色用の光A (%)                                       | 80. 9   | 71. 1            |
| 紫外線透過率 (%)                                       | 53. 1   | 36. 6            |
| 全太陽エネルギー透過率 (%)                                  | 60. 6   | 42. 9            |
| 赤外線透過率 (%)                                       | 47. 0   | 19. 8            |
| 測色用の光D-5 L                                       | 92. 6   | 88. 5            |
| (平均)   | a<br>b  | -4. 35<br>0. 89  |
|  |         | 1. 55            |
| 測色用の光C   |         |                  |
| 主波長  | 501     | 501              |
| (平均)   | x<br>y  | . 3050<br>. 3207 |
| 色純度 (%)  | 1. 6    | 3. 3             |
| FeO / (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> としての全鉄)    | 0. 2475 | (24. 75%)        |
| FeOへ還元される% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (全鉄) * | 27%     |                  |

\* 米国特許第5, 077, 133号の方法により計算される。

【0036】分析により、ガラスは酸化鉄ベースで下記※20※の組成を有することがわかった。

| 材 料                                 | 重 量 %  |
|-------------------------------------|--------|
| Na <sub>2</sub> O                   | 13. 67 |
| MgO                                 | 3. 91  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | 0. 17  |
| SiO <sub>2</sub>                    | 0. 21  |
| K <sub>2</sub> O                    | 0. 04  |
| CaO                                 | 8. 70  |
| (全鉄) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0. 889 |
| SiO <sub>2</sub>                    | 72. 41 |
| FeO                                 | 0. 22  |

【0037】0. 2475のFeOのFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>としての全鉄に対する比および27%のFeOへ還元される% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (全鉄) (米国特許第5, 077, 133号の方 法により計算される) を有する上記のガラス組成は種々 の厚さに形成されて、測色用の光Cの主波長および色純度

| 厚 さ | インチ    | mm    | 主波長    | 光学的純度 |
|-----|--------|-------|--------|-------|
| .   | 224*   | 5. 7  | 500. 8 | 4. 6  |
| .   | 155    | 3. 9  | 501. 5 | 3. 3  |
| .   | 1585   | 4. 0  | 502. 0 | 3. 3  |
| .   | 157    | 4. 0  | 501. 5 | 3. 3  |
| .   | 1565   | 4. 0  | 500. 9 | 3. 3  |
| .   | 187    | 4. 75 | 502. 5 | 3. 8  |
| .   | 165    | 4. 2  | 500. 7 | 3. 5  |
| .   | 116    | 2. 9  | 500. 5 | 2. 6  |
| .   | 178**  | 4. 5  | 501. 2 | 3. 7  |
| .   | 112    | 2. 8  | 500. 9 | 2. 3  |
| .   | 167*** | 4. 2  | 500. 5 | 3. 5  |
| .   | 162*** | 4. 1  | 501. 2 | 3. 3  |
| .   | 167*** | 4. 2  | 500. 5 | 3. 5  |

★度が測定された。試験は、厚さが色純度に影響することおよび主波長への影響が比較的少ないことを示している。下記の表は得られた結果である。

【0038】

(9)

|         |        |
|---------|--------|
| 15      |        |
| . 0 8 1 | 2. 0 6 |
| . 0 8 5 | 2. 1 6 |

\* はその間に屈折率 (R I) オイルを有する2枚の、1  
12インチのシート

\*\* はその間にR Iオイルを有する2つの、0.89イン  
チのシート

\*\*\* はその間にR Iオイルを有する等しい厚さの2枚の  
シート

\*

特開平6-166536  
16

|          |      |
|----------|------|
| 5 0 1. 2 | 1. 6 |
| 5 0 1. 5 | 1. 7 |

\* 【0039】上記の2つのガラスは本発明の2つの好ま  
しい実施態様を形成するが、これらのガラスは本発明が  
好ましい形状において下記により示されるかなり狭い範  
囲に規定されたタイプのソーダライムシリカガラスに応  
用できることを示した典型例である。

【0040】

| 材 料                     | 重 量 %         |
|-------------------------|---------------|
| N a O                   | 約 12-20       |
| M g O                   | 〃 3-5         |
| A l, O,                 | 〃 0. 10-0. 30 |
| S O, 3                  | 〃 0. 20-0. 25 |
| K, O                    | 〃 0-0. 1      |
| C a O                   | 〃 8-10        |
| (金鉄) F e, O:            | 〃 0. 7-0. 95  |
| S i O:                  | 〃 71. 0-74. 0 |
| F e O                   | 〃 0. 19-0. 24 |
| (好ましくは0. 20-0. 24)      |               |
| F e O / (F e, O:としての全鉄) | 〃 0. 24-0. 27 |

F e O へ還元される% F e, O,  
(米国特許第5, 077, 133号  
の方法による)

〃 25%-29%

【0041】このようなガラスは、本発明により形成さ  
れると、紫外線吸収添加剤としてC O、T i O<sub>2</sub>、M o  
O<sub>3</sub>またはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を使用することなくまた約3. 7mm ≈

※-4. 8mmの厚さにおいて下記の好ましい特性を達成  
する。

【0042】

| 特 性         | 範 围         |
|-------------|-------------|
| 測色用の光A      | >70%        |
| 紫外線透過率      | <38%        |
| 全太陽エネルギー透過率 | <44. 5%     |
| 赤外線透過率      | 約 18%-21%   |
| 測色用の光C      |             |
| 主波長         | 〃 495-510nm |
| 測色用の光D-65 L | 〃 87%-91%   |
| a           | 〃 -8±3      |
| b           | 〃 2±2       |
| 色純度         | 〃 2%-4%     |

【0043】上記開示が与えられると、当業者には他の  
特徴、修正および改良が明らかであろう。したがって、  
このような他の特徴、修正および改良は本発明の一部と  
みなされ、その範囲は特許請求の範囲により決定される  
ものである。

【0044】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明によ  
れば、従来技術においてこれまで必要と考えられてきた  
C e O<sub>2</sub>、T i O<sub>2</sub>、M o O<sub>3</sub>、またはV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の特殊な  
紫外線吸収添加剤を用いることなく、また通常のガラス  
溶融および精製装置を用いて、可視光線透過率が高く、  
赤外線透過率が低く、紫外線透過率が低くかつ全太陽エ  
ネルギー透過率が低い特性を有するガラスを提供するこ

40

とができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるガラスを製造するために使用され  
る通常の溶融および精製装置の略平面図である。

【図2】図1に通常のバッチホッパが加えられた、図1  
の装置の側面図である。

【符号の説明】

- 1、2、3、4 バーナポート
- 7 バッチホッパ
- 9 フィーダ
- 11 ガラスマルト
- 13 スキムポケット
- 15 ウエストクーラ

50

(10)

17

特開平6-166536

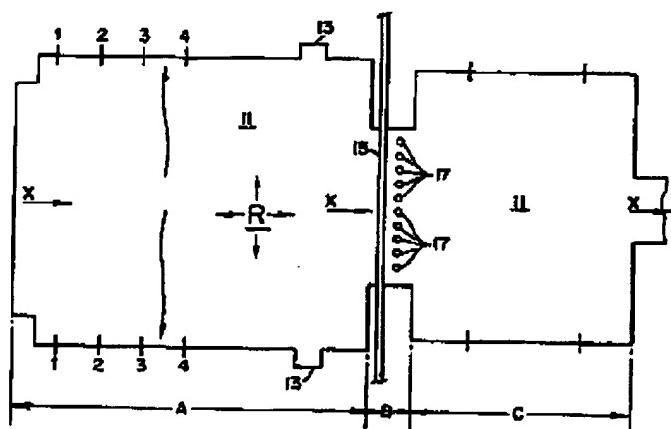
18

- 17 搅拌機  
 A 溶融部  
 B ウエスト領域  
 C 作業領域

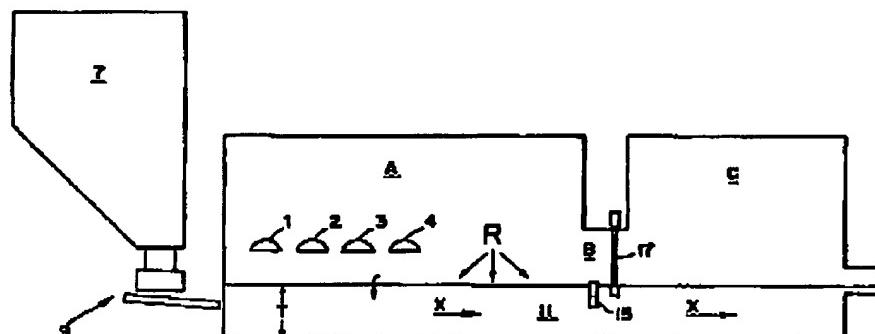
\* R 精製領域  
 T ガラスメルトの厚さ  
 X ガラスの流れ方向

\*

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年6月30日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

## 【補正内容】

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 本質的に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、約0.20～0.25%の $\text{SO}_3$ 、約0.7～0.9%※

## 材 料

|                       | 重 量 %   |
|-----------------------|---------|
| $\text{Na}_2\text{O}$ | 約 12～20 |
| $\text{MgO}$          | 〃 3～5   |

※ 5%の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表わされた全鉄、約0.19～0.24%の $\text{FeO}$ として表わされた第一鉄からなる赤外線および紫外線吸収緑色ガラスであり、前記ガラスが、約3.7mm～4.8mmの範囲の厚さのときに、約70%を超える可視光線透過率、約38%未満の紫外線透過率および約44.5%未満の全太陽エネルギー透過率を有する赤外線および紫外線吸収緑色ガラス。

【請求項2】 前記ガラスが酸化物ベースで本質的に下記の組成からなる請求項1の緑色ガラス：

(11)

特開平6-166536

|   |   |             |
|---|---|-------------|
| A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | " | 0. 10-0. 30 |
| S O <sub>3</sub>                                | " | 0. 20-0. 25 |
| K <sub>2</sub> O                                | " | 0-0. 1      |
| C aO  | " | 8-10        |
| (全鉄) F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub>            | " | 0. 7-0. 95  |
| S iO <sub>2</sub>                               | " | 71. 0-74. 0 |
| F eO  | " | 0. 20-0. 24 |
| %F eO還元   | " | 25%-29%     |
| F eO / (F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> としての全鉄) | " | 0. 24-0. 27 |

【請求項3】 前記ガラスが約3. 7mm-4. 8mm \*ス:  
の厚さのときに下記の特性を有する請求項2の緑色ガラス\*

| 特 性              | 範 囲          |
|------------------|--------------|
| 測色用の光A (可視光線透過率) | > 70 %       |
| 紫外線透過率           | < 38 %       |
| 全太陽エネルギー透過率      | < 44. 5 %    |
| 赤外線透過率           | 18-21 %      |
| 測色用の光C           |              |
| 主波長              | 約 495-510 nm |
| 測色用の光D-65 L      | " 87-91 %    |
| a                | " -8±3       |
| b                | " 2±2        |
| 色純度              | " 2%-4 %     |

【請求項4】 前記ガラスが酸化物ベースで本質的に下※ ※記の組成からなる請求項1の緑色ガラス:

| 材 料                                  | 重 量%     |
|--------------------------------------|----------|
| N a <sub>2</sub> O                   | 約 13. 75 |
| M gO                                 | " 3. 90  |
| A l <sub>2</sub> O <sub>3</sub>      | " 0. 15  |
| S O <sub>3</sub>                     | " 0. 23  |
| K <sub>2</sub> O                     | " 0. 04  |
| C aO                                 | " 8. 72  |
| (全鉄) F e <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | " 0. 78  |
| S iO <sub>2</sub>                    | " 72. 41 |
| F eO                                 | " 0. 19  |

【請求項5】 自動車用積層ウインドシールド内の前記  
ガラスが積層部を除き約4. 6mmのガラス厚さを有す  
る請求項4の緑色ガラス。